

아연-티타늄 복합산화물 탈황제의 제조 및 반응특성 연구

김기석·박노국·이태진

영남대학교 화학공학 및 공업화학부
(1996년 11월 14일 접수, 1997년 1월 10일 채택)

A Study on Preparation and Reactivity of Zinc Titanate Sorbents for H₂S Removal

Ki-Seok Kim, No-Kuk Park, and Tae-Jin Lee

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
(Received November 14, 1996, Accepted January 10, 1997)

요 약 : 아연-티타늄 복합금속산화물 탈황제를 제조하여 석탄가스중의 H₂S를 제거하는 고온탈황성능을 연구하였다. H₂S 흡수에 의한 탈황제의 황화반응실험을 충전층 관형 흐름반응기를 사용하여 550~750°C 범위에서 수행한 결과 탈황율과 아연성분의 손실측면에서 650°C가 최적 황화반응 온도임이 밝혀졌다. SEM 분석에 의해서 650°C에서의 황화반응과 750°C에서의 재생반응에 따른 탈황제 입자의 구조변화를 관찰하였다. 탈황성능의 지속성과 탈황제 내구성을 평가하기 위하여 연속적인 황화-재생 cycle 반응실험을 수행하였으며 10번째 cycle 이후에 수거한 탈황제 시료의 특성을 BET, XRD, SEM/EDX에 의해서 분석하였다. 아연-티타늄 복합 산화물 탈황제는 연속적인 황화-재생 cycle 동안에 거의 일정한 탈황성능을 나타내었다.

Abstract: Zinc titanate sorbents for H₂S removal were prepared and their reactivities were studied for high temperature desulfurization of coal gas. Sulfidation of zinc titanates by H₂S sorption was conducted in a packed-bed tubular flow reactor at the temperature range of 550~750°C, and the results reveal that 650°C was the optimal sulfidation temperature with respect to desulfurization efficiency and zinc loss. The structural change of sorbent particle was investigated by SEM analysis for the sorbents sulfided at 650°C and subsequently regenerated at 750°C. The stability of desulfurization capability as well as the mechanical stability of the zinc titanates was studied by means of the successive cycles of sulfidation-regeneration of sorbents, and the sorbent samples taken after the 10th cycle were characterized using BET, XRD, and SEM/EDX analyses. Zinc titanate sorbents exhibited nearly constant desulfurization capability in the successive cycle operation.

1. 서 론

석유자원의 유한성과 지리적 편재로 인해서 야기될 수 있는 에너지 수급의 불안정성과 가격상등의 가능성에 효율적으로 대처하기 위한 방안의 하나로 매장량이 풍부하고 세계적으로 광범위하게 분포되어 있는

석탄에너지의 이용에 대한 필요성이 강조되고 있으며, 세계적인 지구환경보전 및 오염규제 강화추세에 따라 공해배출을 최소화 할 수 있는 청정석탄이용기술(Clean Coal Technology)의 개발이 절실히 요구되고 있다[1]. 석탄이용의 일환으로 개발된 석탄가스화 복합발전시스템(IGCC : Integrated Coal Gasification

Combined Cycle)은 종래의 미분탄 화력발전을 대체할 수 있는 신기술로 열효율, 환경 및 경제성 측면에서 유리하여 최근 미국, 일본 및 유럽을 중심으로 활발한 연구가 진행되고 있다.

IGCC 공정은 크게 석탄가스화, 가스정제 및 발전 부분으로 구성되어 있는데 이 중 가스정제 부분에 속하는 탈황공정은 가스화로에서 생성되어 나오는 석탄가스 중의 H_2S 및 COS 를 제거하기 위한 매우 중요한 단위공정으로 인식되고 있다. H_2S 를 제거하기 위한 공정으로는 석유화학공업에서 사용되고 있는 저온의 습식탈황법도 있으나 상온 정도의 비교적 낮은 온도에서 운전되는 액상공정으므로 먼저 석탄가스를 상온으로 냉각시켜야 하기 때문에 폐수가 많이 발생하고 열효율이 낮은 단점이 있는 반면에 고온건식탈황 기술은 $400^\circ C$ 이상의 고온에서 탈황제를 이용하여 석탄가스를 직접 처리하므로 가스냉각에 따르는 타르 응축의 방지가 가능하고, 열 손실이 적으며, 수증기 및 높은 질량의 탄산가스가 제거되지 않고 가스터빈의 구동에 이용되므로 열효율 면에서 높은 장점을 지니고 있다[2].

IGCC 공정의 고온건식탈황에는 순수 금속산화물이나 첨가제를 가한 금속산화물 또는 복합금속산화물 탈황제가 사용되는데, 특히 복합금속산화물 탈황제의 경우 이론적으로 높은 황 수용능력을 가지고 있고 석탄가스 중에 포함되어 있는 H_2S 의 농도를 수 ppmv (parts per million by volume)까지 낮출 수 있으며 공기에 의해 쉽게 재생이 가능한 zinc ferrite와 zinc titanate에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다[3-6]. Zinc ferrite 탈황제의 경우 sub-pilot 규모의 연구에서 H_2S 를 98.9%까지 제거할 수 있으나 높은 환원성 분위기의 석탄가스에서는 심각한 물성저하가 관찰된다고 보고되었다[7, 8]. 이와 같은 문제점 때문에 zinc titanate 탈황제가 관심의 주요대상이 되었으며, 최근의 연구에서 zinc titanate는 zinc ferrite와 비교했을 때 탈황능력면에서 대등하고 내구성이 더 우수하다는 결과를 나타내고 있다[5, 10]. 한편 이들 탈황제는 고정층 반응기내에서 탈황-재생이 반복적으로 일어나는 중에 부서지는 현상으로 인한 물리적 특성 저하가 발생하며, 부서짐의 주된 원인은 재생과정에서 몰 부피(molar volume)를 증가시키는 zinc sulfate의 생성 때문이라고 알려져 있다[5, 9]. 그러나 zinc titanate 탈황제의 경우 고정층 반응기에서도 물리적 특성이 우수하다는 연구결과도 있으며[11],

유동화가 가능한 zinc titanate 탈황제의 경우 탈황-재생 cycle이 증가함에 따라서 오히려 물리적 특성이 강해지고 sulfate가 생성되지 않으며[12], 고온 고압의 유동층 반응기에서 높은 환원성 분위기 하에서 온도범위를 $760^\circ C$ 까지 높게 유지하여도 아연의 휘발을 무시할 수 있다는 보고도 있다[13].

본 연구에서는 고정층 반응기를 사용하여 고온에서 탈황반응에 대한 뛰어난 반응특성을 가지면서 연속사용 실험에서도 물리적 특성의 저하가 일어나지 않는 내구성이 우수한 탈황제의 개발가능성을 제시하고자 하였다. 이러한 관점에서 적절한 방법으로 zinc titanate 탈황제를 제조하고 제조된 탈황제에 대하여 반응조건변화에 따른 반응성 측정실험과 연속적인 황화-재생 cycle 실험을 수행하였으며, 이와 연관된 탈황제의 물리적 특성변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 탈황제 제조

Zn/Ti 원자비(atomic ratio)를 1, 1.5, 그리고 2로 변화시키면서 3종류의 zinc titanate 탈황제를 extrusion 방법으로 제조하였다. 원하는 몰비(molar ratio)의 ZnO 와 TiO_2 , 그리고 결합제(binder)인 bentonite를 볼밀(ball mill)에 넣어서 혼합한 후 EG(Ethylene Glycol)을 첨가하여 잘 반죽하였다. 반죽된 혼합물을 사출시키고 $150^\circ C$ 에서 24시간 건조시킨 후에 $900^\circ C$ 에서 5시간 이상 소성시켰다. 제조된 zinc titanate 탈황제를 부순 후 원하는 크기로 체분리하여 사용하였으며 사용하기 전까지 $150^\circ C$ 이상으로 유지되는 건조기에 넣어서 보관하였다.

Zinc titanate의 결정구조를 XRD 분석기(X-Ray Diffractometer, RIGAKU D/Max-2500)로 조사하였으며, SEM(Scanning Electron Microscopy, Akashi ISI SS-130)을 이용하여 표면특성을 관찰하였고 BET 장치(Micromeritics Gemini 2375)를 사용하여 표면적을 측정하였다. 그리고 EDX(Energy Dispersive X-ray)를 이용하여 탈황제 표면의 원소조성을 측정하였다.

2.2. 반응특성 실험

고정층 반응기는 내경이 3cm인 석영관을 사용하였으며 전기로내부에 수직으로 설치하였다. 반응기내의 온도는 반응기를 가로질러 직경 1/8in. 석영관을 설

치하고 여기에 chromel-alumel thermocouple을 삽입하여 측정하였다. 반응가스는 반응기의 하부에서 상부로 흐르게 하였고 반응가스의 유속은 mass flow controller로 조절하였다. 수증기 분압을 조절하기 위하여 syringe pump(0.001~30.0ml/min)를 사용하여 적당한 양의 증류수를 반응기 입구의 가스혼합기에서 기화시켜 반응기로 유입되도록 하였다. 반응기 입구와 출구의 line은 수증기의 응축을 방지하기 위하여 150℃로 가열하였다. 탈황실험에서는 반응기 출류 가스를 T.C.D.(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 G.C.(Gas Chromatograph, Shimadzu GC 8A)를 사용하여 분석하였다. 분석용 column은 HySep Q(8ft)+Porapak T(2ft)가 충전된 1/8in. teflon tube를 사용하였다. 재생실험에서는 G.C.와 함께 연돌가스 자동측정장치(정엔지니어링, CE22ASM-P)를 반응기 출구 부분에 설치하여 SO₂ 농도를 측정하였다.

탈황제 충전량은 약 10g씩으로서 충전층길이는 1.5~2cm 정도였으며 탈황제의 아래부분과 윗부분에는 각각 quartz wool을 삽입하여 탈황제가 반응가스에 의해서 충전층 밖으로 빠져나오지 못하도록 하였다. 탈황실험에는 공기분무형의 석탄가스 조성의 유사한 조성의 모사가스(11.7% H₂, 19.0% CO, 6.8% CO₂, 1.0% H₂S, N₂ balance)를 사용하였다. 재생실험에서는 O₂ 조성이 5%가 되도록 공기를 질소로 희석해서 사용하였다. 탈황과 재생실험시 유속은 4,244hr⁻¹(GHSV)로 유지하였다. 탈황실험에서는 반응기온도가 원하는 황화반응온도에 도달한 후 반응기 입구에서의 H₂S 농도가 10,000ppm이 되도록 조절하면서 모사가스를 반응기로 유입시켰다.

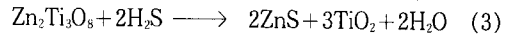
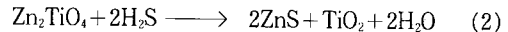
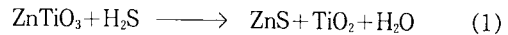
탈황제의 황화반응이 시작되면 일정한 시간간격으로 반응기 출구에서 H₂S 농도의 경시변화를 측정하여 탈황제의 H₂S 흡수특성을 조사하였다. 반응기 출구에서의 H₂S 농도가 2,000ppm 이상 되면 황화반응을 종결시켰다. 황화반응의 반응온도는 550~750℃ 구간에 걸쳐서 50℃ 간격으로 변화시켰다. 재생실험에서는 반응기의 온도를 750℃로 승온시키면서 모사가스의 유입을 차단하고 질소가스로 희석된 공기를 흘려주었다. 이때 반응기 출구에서 SO₂의 경시변화를 측정하여 재생특성을 조사하였는데, 반응기 출구에서 SO₂가 관찰되지 않을 때까지 재생반응을 수행하였다. 탈황과 재생실험의 조건들은 각각 zinc oxide의 환원과 zinc sulfate의 생성을 최소화시키도록 결정되었

다. 이상과 같이 탈황제의 황화-재생이 한번 진행된 상태를 1-cycle로 하고 연속적인 황화-재생 cycle 실험을 수행하였다.

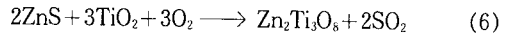
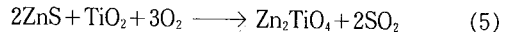
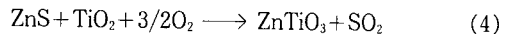
3. 결과 및 고찰

전형적인 탈황실험에서 반응기 출구의 H₂S 농도는 탈황제의 황화반응이 진행된 후 어느 시점까지 서서히 증가하다가 그 이후는 반응기로 유입되는 H₂S 농도수준까지 갑자기 증가한다. 이와 같이 농도가 갑자기 변하는 시점을 파괴점(breakthrough point)이라 하고, 반응시간에 따른 반응기 출구에서의 H₂S 농도의 경시변화를 파괴곡선이라고 정의한다. 본 연구에서도 반응기 출구에서 H₂S 농도가 2,000ppm 이상이 되는 시점을 파괴점으로 정의하고 실험조건을 달리하면서 파괴점과 파괴곡선을 구하여 이들로부터 탈황제의 탈황성능을 평가하였다. 아연-티타늄 복합산화물 탈황제의 황화-재생반응이 진행되는 동안에는 아래의 반응들이 일어나는 것으로 보고되어져 있다[14].

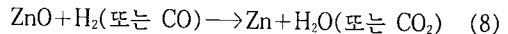
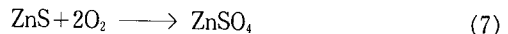
Sulfidation



Regeneration



한편 재생반응이 일어나는 동안에 (7)식과 같은 부반응이 일어날 수 있으며, 또한 황화반응 중에도 (8)식과 같은 탈황제의 환원반응이 일어날 수 있다 [15].



일반적으로 탈황공정은 탈황제 종류에 따라서 최적 운전온도가 다르기 때문에 탈황제의 최적 탈황반응온도를 찾는 것이 중요하다. 특히 온도가 증가하면 탈황반응속도를 증가시킬 수 있으나, 공정내에 많은 문제점을 야기시킬 수 있고 반응이 일어나는 동안에 탈황제의 물성변화를 초래할 수 있으므로 이러한 현상을 최소로 하면서 탈황반응이 비교적 빠른 속도로

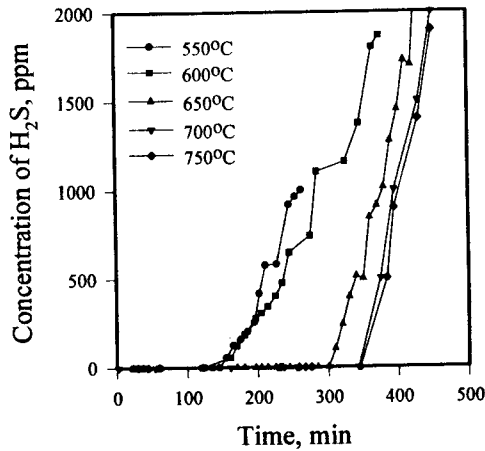


Fig. 1. H₂S breakthrough curve vs. sulfidation temperature of zinc titanate sorbent(Zn/Ti = 1.5).

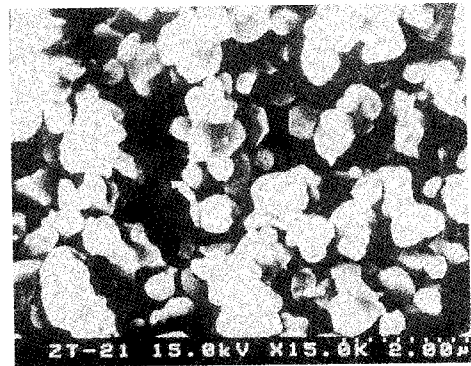
일어나는 최적 탈황반응온도의 선정이 중요하다.

3. 1. 반응온도의 영향

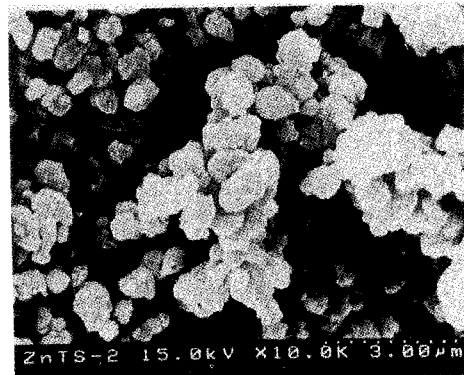
본 연구에서 제조한 zinc titanate 탈황제의 최적 탈황반응온도를 찾기 위하여 반응온도를 550, 600, 650, 700, 그리고 750°C로 변화시켜가면서 탈황제 (Zn/Ti=1.5)의 황화반응을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 550°C에서 700°C까지는 반응 온도가 증가할수록 탈황제의 탈황능력이 증가하였으나 700°C와 750°C의 경우 과과점이 나타나는 시간이 비슷한 것으로 보아서 700°C 이상에서는 더 이상의 탈황능력증가가 없음을 알 수 있었다. 이와 같이 과과곡선에 의해서 최적 탈황반응온도를 결정할 경우 700°C에 해당하지만, 반응온도의 상승에 따른 탈황제의 물성변화가 예상되므로 탈황제의 황화반응을 수행하기 전후의 탈황제 표면특성을 SEM으로 관찰하여 과과곡선 결과와 결부시켜 적당한 반응성을 가지면서 탈황제 특성 변화를 초래하지 않는 최적 탈황반응온도를 선정하였다.

3. 2. SEM 분석

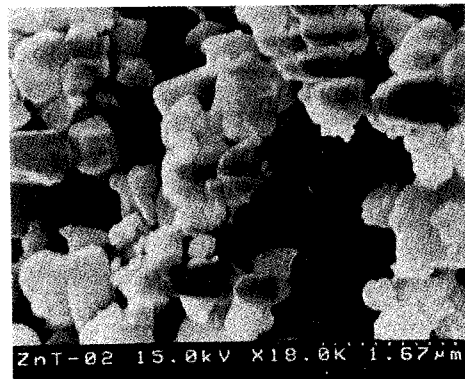
650°C에서 탈황반응을 실시한 결과 Fig. 2(a)와 2(b)에 나타낸 바와 같이 zinc titanate 탈황제는 탈황반응 전에 비하여 탈황반응 후에 작은 ZnS 결정이 생성되었음을 명확히 확인할 수 있었으나, ZnS의 물



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. SEM photographs of zinc titanate sorbent (Zn/Ti=1.0).

- (a) fresh sorbent(multiplication ratio=15,000)
- (b) sorbent sulfided at 650°C in the 10th cycle(multiplication ratio=10,000)
- (c) sorbent regenerated at 800°C in the 10th cycle(multiplication ratio=18,000)

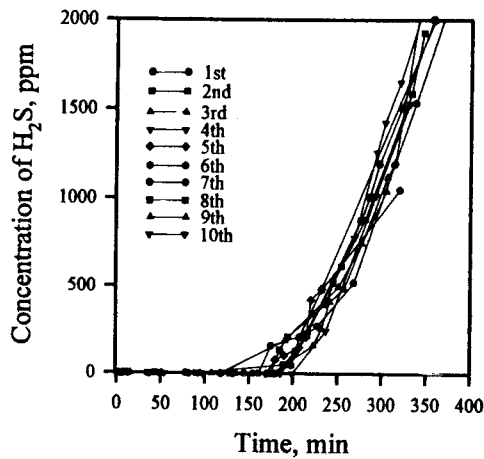


Fig. 3. H_2S breakthrough curves during sulfidation($650^\circ C$)-regeneration($750^\circ C$) cycle operation (for Zn/Ti ratio of 1.0).

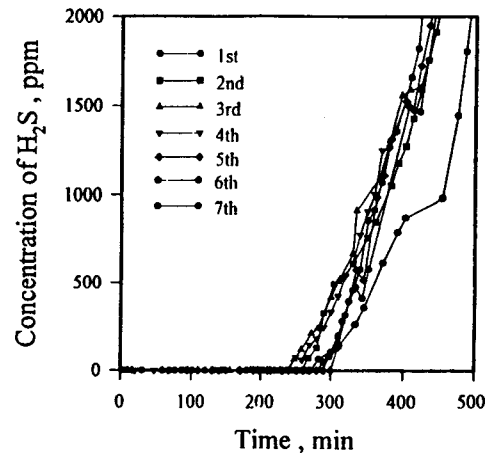


Fig. 5. H_2S breakthrough curves during sulfidation($650^\circ C$)-regeneration($750^\circ C$) cycle operation (for Zn/Ti ratio of 2.0).

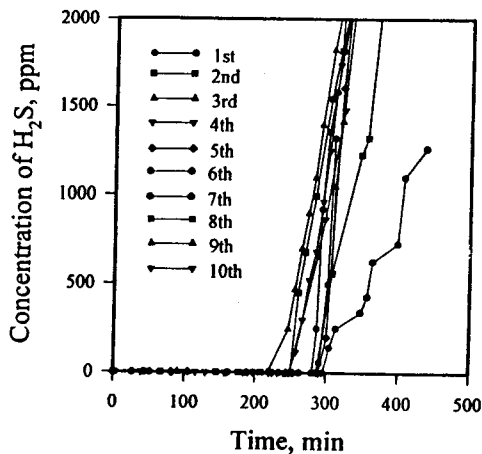


Fig. 4. H_2S breakthrough curves during sulfidation($650^\circ C$)-regeneration($750^\circ C$) cycle operation (for Zn/Ti ratio of 1.5).

부피가 작고 sulfate의 생성이 거의 없었기 때문에 Fig. 2(c)에 나타난 것과 같이 $800^\circ C$ 에서 재생을 하더라도 입자의 균열은 관찰할 수 없었다. 그리고 재생된 탈황제는 fresh 탈황제와 거의 유사한 표면특성을 나타내었다. 그러나 $700^\circ C$ 이상의 고온에서 탈황 반응을 수행할 경우 탈황제의 부서짐이나 과도한 환원에 의한 금속이연의 휘발손실로 인해서 탈황능력의 저하가 일어날 수 있다. 본 연구에서도 반응온도가 높아짐에 따라서 이연의 휘발현상이 일부 관찰되었으

나, 비교적 높은 온도인 $650^\circ C$ 까지는 환원성이 높은 석탄가스 조성에 대하여 이연의 휘발로 인한 탈황제의 물성저하는 관찰할 수 없었다. 따라서 반응온도에 따른 탈황능력과 탈황제의 표면특성변화를 감안하여 본 연구에서는 zinc titanate 탈황제의 최적 탈황반응 온도를 $650^\circ C$ 로 결정하였으며, 이 반응온도에서 각각의 탈황제에 대한 황화-재생 연속cycle 실험을 수행하였다.

3.3. 황화-재생 연속 cycle 실험

황화-재생이 1회 실시된 것을 1-cycle로 하여 zinc titanate 탈황제에 대한 황화-재생 연속 cycle 실험을 수행하였다. 탈황온도와 재생온도를 각각 $650^\circ C$ 와 $750^\circ C$ 로 고정시키고 10-cycle 실험을 실시한 결과를 Fig. 3~Fig. 5에 나타내었다. Zn/Ti의 원자비가 1.0인 탈황제의 경우(Fig. 3) cycle 횟수가 증가함에 따라서 H_2S 흡수에 의한 탈황능력의 포화에 소요되는 시간이 점차로 감소하는 경향을 나타내었다. 첫번째 cycle을 제외하고는 과과점에 도달하는 시간이 약 4~5시간 정도로 나타났는데, 첫번째 cycle에서 다른 형태의 과과곡선이 나타나는 것은 반응초기에 탈황제가 안정화되어 있지 않기 때문이라고 생각된다. Zn/Ti의 원자비가 1.5일 경우(Fig. 4) 과과점에 도달하는 시간은 cycle 횟수에 관계없이 약 5~6시간 정도였으며 Zn/Ti의 비가 1.0인 경우에 비하여 탈황능력

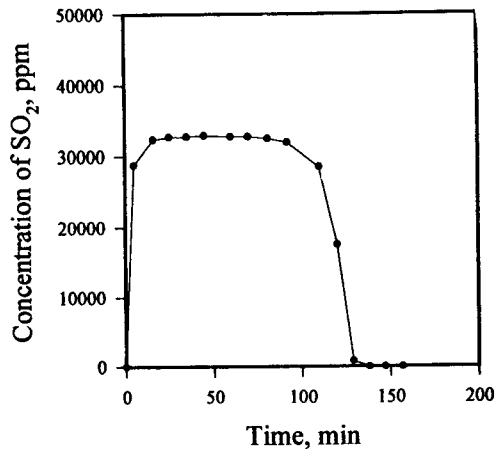


Fig. 6. SO₂ breakthrough curve during regeneration(750°C)(for Zn/Ti ratio of 2.0).

이 우수하였다. Zn/Ti의 원자비가 2.0인 경우(Fig. 5) 두번째 cycle 이상에서는 일정한 기율기를 가지는 파과곡선들이 관찰되었는데, 첫번째 cycle에서의 파과곡선 기율기가 다른 cycle에서의 그것들과 현저하게 다른 것은 Zn가 과량으로 존재하게 되어 탈황반응 및 재생반응이 일어나는 동안에 Zn가 휘발되기 때문으로 생각된다. 이 경우도 cycle 횟수가 증가함에 따라서 탈황능력이 점차로 감소하는 경향을 나타내었는데, 파과점에 도달하는 시간은 약 7시간이었다.

이상의 결과에서 살펴 보면 zinc titanate 탈황제의 탈황능력은 Zn의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보인 반면에 Zn의 함량이 과량일 경우 금속아연의 휘발현상이 발생하여 cycle이 증가함에 따라서 탈황능력이 현저하게 저하되었다. 본 연구에서는 Zn/Ti의 원자비율이 1.5일 경우가 탈황능력면에서 우수하고 cycle 증가에 따른 탈황능력의 감소가 비교적 작으므로 우수한 탈황제라고 할 수 있다.

재생반응시 반응기 출구에서 SO₂ 농도의 파과곡선을 조사하였고 탈황제층의 온도변화를 관찰하여 그 결과를 각각 Fig. 6, Fig. 7에 나타내었다. 황화된 탈황제의 재생에 소요되는 시간은 약 2~3시간 정도로 재생속도가 비교적 빠른 것으로 나타났다. 재생반응시 공기를 직접 사용했을 경우 심한 발열반응으로 인해서 탈황제층의 온도가 약 30°C 이상 급격히 상승하였다가 반응이 진행됨에 따라 점차 안정되었다. 그러나 공기를 질소로 희석하여 O₂의 함량을 5 vol. %로 낮출 경우에는 탈황제층의 온도가 급상승하는 현

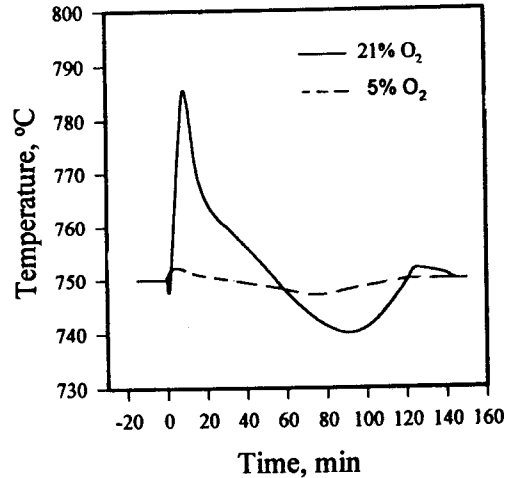


Fig. 7. Temperature profile of sorbent bed during regeneration(for Zn/Ti ratio of 2.0).

상이 나타나지 않았다. 본 연구에서는 탈황제층 온도의 급상승으로 인한 탈황제의 물성변화를 피하기 위해서 재생가스의 O₂ 함량을 5 vol. %로 하였다.

3.4. XRD 분석

Zn/Ti의 원자비를 1.0, 1.5, 그리고 2.0으로 하여 제조된 zinc titanate 탈황제의 XRD pattern을 Fig. 8, Fig. 9에 나타내었다. ZnTiO₃의 경우에는 약 30, 33 그리고 35.4도 부근의 2θ 값들, Zn₂TiO₄의 경우 30도와 35.3도의 2θ 값들에서, Zn₂Ti₃O₈의 경우 30도와 35도의 2θ 값에서 각각 특성 peak가 나타나는 것으로 문헌에 보고되어져 있다[12-15]. 이상으로부터 ZnTiO₃, Zn₂TiO₄, 그리고 Zn₂Ti₃O₈의 특성 peak들은 서로 유사한 범위의 2θ값을 가지며 특히 Zn₂TiO₄와 Zn₂Ti₃O₈의 특성 peak들은 구별이 매우 어렵다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 Zn/Ti=1.0인 탈황제의 경우 Fig. 8(a)에서와 같이 Zn₂Ti₃O₈상이 일부 관찰되기 시작하고 Zn/Ti의 비가 1.5로 증가하면 Fig. 8(b)에서 볼 수 있듯이 Zn₂Ti₃O₈이 더욱 뚜렷하게 생성되며 Zn/Ti의 비가 2.0이 되면 Fig. 8(c)에서와 같이 XRD pattern이 상당히 단순해지면서 대부분이 Zn₂Ti₃O₈으로 존재함을 알 수 있었다 [13, 14].

소성시간이 zinc titanate의 결정구조에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Zn/Ti=1.0인 탈황제를 제조하는 과정에서 소성온도를 900°C로 하여 소성시간을

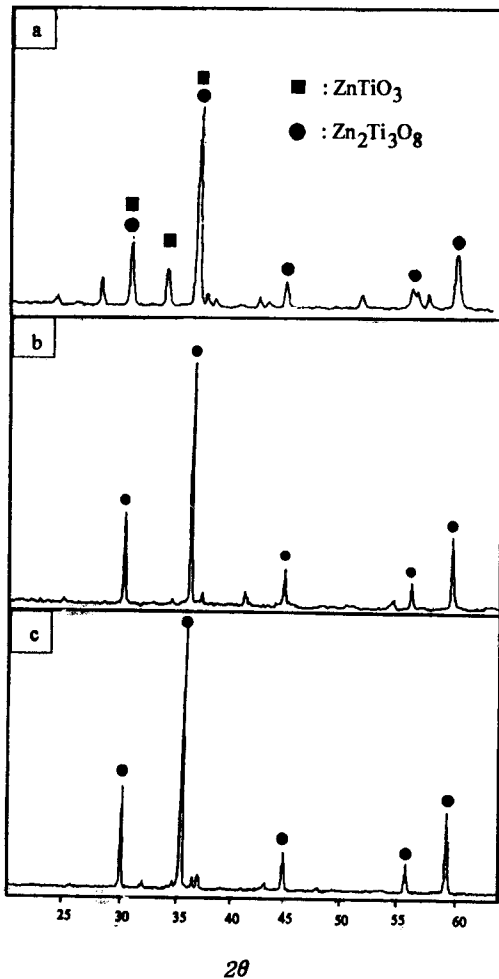


Fig. 8. XRD patterns of fresh zinc titanate sorbent.
(a) Zn/Ti=1.0 (b) Zn/Ti=1.5 (c) Zn/Ti=2.0

2~4시간으로 변화시켰다. 소성시간이 2시간인 Fig. 9(a)에서는 zinc titanate의 상전이가 완전하게 일어나지 않아서 복잡한 결정구조를 나타낸 반면에 소성시간이 4시간인 Fig. 9(b)에서는 결정구조가 상당히 단순해지면서 일정한 특성 peak를 나타내었다. 따라서 일정한 상을 가지는 zinc titanate 탈황제를 제조하기 위해서는 탈황제의 전구체(precursor)를 적어도 4시간 이상 소성시켜야만 할 것으로 판단된다. 그러나 Fig. 9(b)의 경우 상당한 양의 TiO₂가 단일산화물로 존재하여 4시간의 소성으로는 충분한 복합산화물 구조가 얻어졌다고 할 수 없으며, 소성시간을 5

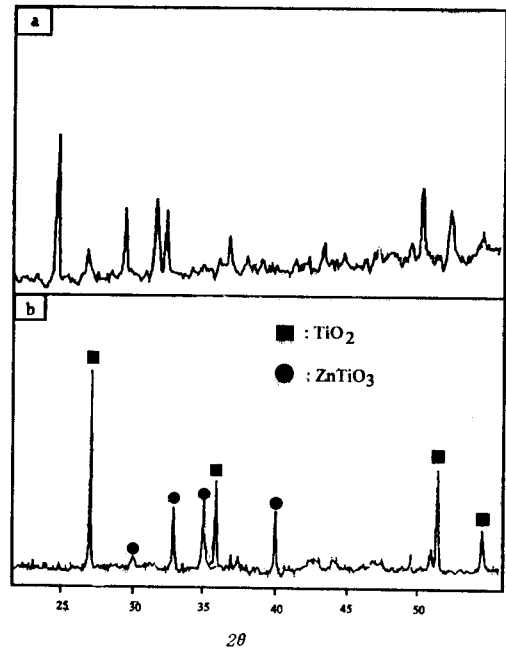


Fig. 9. XRD patterns of zinc titanate sorbent(Zn/Ti=1.0) vs. calcination time.
(a) after 2hrs calcination
(b) after 4hrs calcination

시간 이상으로 증가시킨 Fig. 8(a)의 경우 TiO₂ peak가 Fig. 9(b)에 비해서 급격히 감소하였으므로 아연-티타늄 복합산화물 탈황제를 제조하기 위해서는 900°C에서의 소성시간이 5시간 이상이 되어야 한다고 말할 수 있다. 소성온도의 영향을 살펴보기 위하여 소성온도를 750~1000°C로 변화시키면서 탈황제를 제조하여 보았으나 특별한 상변화는 관찰할 수 없었다.

앞서 언급한 바와 같이 fresh한 탈황제의 경우 Zn/Ti의 원자비가 증가할수록 Zn₂Ti₃O₈의 특성 peak가 지배적으로 나타남을 관찰할 수 있었다. 각각의 탈황제에 대하여 10-cycle 연속 황화-재생실험후의 used 탈황제에 대한 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Zn/Ti=1.0인 탈황제의 경우 used 탈황제(Fig. 10(a))는 fresh 탈황제(Fig. 8(a))와 동일한 2θ값의 특성 peak들을 나타내었다. (본 연구에서 2θ값 24, 30, 33 그리고 35.5도 부근에서 나타나는 특성 peak들은 ZnTiO₃로 판단된다.) 그러나 fresh 탈황제에 비해서 used 탈황제의 2θ값

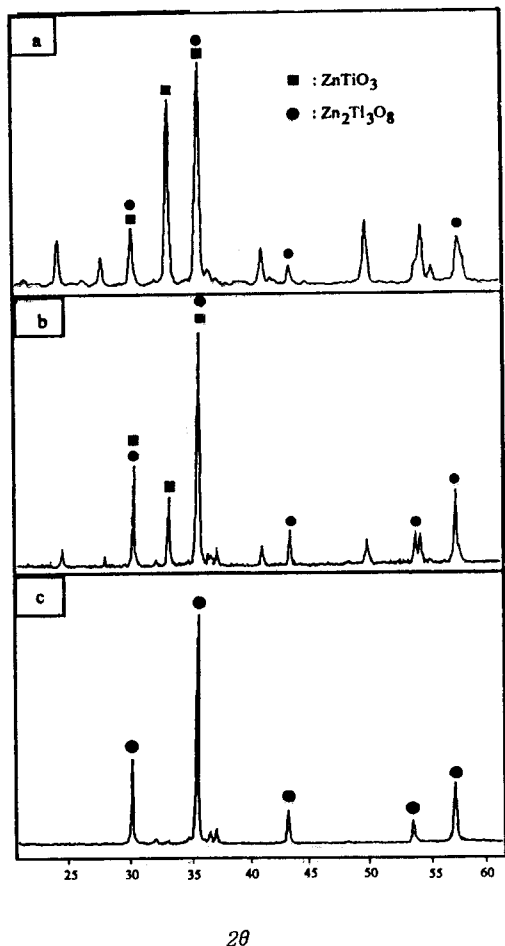


Fig. 10. XRD patterns of zinc titanate sorbent after the 10th cycle of sulfidation(650°C)-regeneration(750°C).

- (a) Zn/Ti=1.0 (b) Zn/Ti=1.5
(c) Zn/Ti=2.0

24와 33도에서의 peak intensity들이 크게 증가하였으며 2θ 값 30과 35.5도에서의 peak intensity들도 조금 증가하였다. 2θ 값 24와 33도에서의 peak들은 순전히 $ZnTiO_3$ 에 의한 것이고 2θ 값 30, 35.5도에서의 peak들은 $ZnTiO_3$ 와 $Zn_2Ti_3O_8$ 에 의한 것으로 해석되므로 연속적인 황화-재생반응으로 인하여 $Zn_2Ti_3O_8$ 에서부터 $ZnTiO_3$ 로 상변화가 일어났음을 알 수 있다. Zn/Ti=1.5인 탈황제의 경우에서도 used 탈황제(Fig. 10(b))는 $Zn_2Ti_3O_8$ 의 특성 peak들 뿐만 아니라 $ZnTiO_3$ 에 해당되는 2θ 값 24, 33도에서의 특성

peak들을 보였는데 $ZnTiO_3$ 특성 peak들은 fresh 탈황제(Fig. 8(b))에서는 관찰되지 않았다. 따라서 zinc titanate 탈황제는 연속적인 황화-재생반응동안에 Zn/Ti의 원자 비가 작은 $ZnTiO_3$ 상 쪽으로 상변화가 일어나며 이러한 현상은 반응도중에 발생하는 Zn의 휘발로 인한 Zn loss 때문인 것으로 판단된다. Zn/Ti=2.0인 탈황제의 경우 used 탈황제(Fig. 10(c))의 XRD pattern에서 $ZnTiO_3$ 의 특성 peak들은 관찰되지 않았으나 fresh 탈황제(Fig. 8(c))에 비해서 $Zn_2Ti_3O_8$ 특성 peak들($2\theta=30, 35$ 도)의 intensity가 조금 감소하였으며 fresh 탈황제의 2θ 값 45, 59도에서의 peak들이 used 탈황제에서는 2θ 값 43.5, 57도로 이동하여서 위에서 언급된 연속적인 황화-재생반응동안의 zinc titanate 탈황제의 상변화 현상이 부분적으로 입증되었다.

3.5. BET 흡착실험

제조된 각각의 탈황제에 대하여 fresh한 상태와 10-cycle이 완료된 상태에서 측정된 BET 표면적을 Table 1에 나타내었는데 모든 zinc titanate 탈황제에 대하여 fresh한 조건과 10-cycle이 완료된 상태사이의 BET 표면적 변화는 관찰할 수 없었다. 이것으로 보아서 본 연구에서 제조된 탈황제들은 재생반응도중에 sulfate 생성으로 인한 심각한 물성저하는 없다고 판단된다. 탈황제의 물성변화 중 중요한 것으로는 탈황제의 겉표면이 달걀껍질 벗겨지듯이 한 겹씩 벗겨지는 spalling 현상과 덩어리체 부스러지는 cracking 현상을 들 수 있는데 이들의 발생은 sulfate 생성에 따른 화학적 변형(chemical transformation)에 기인하는 것으로 알려져 있다. 즉 sulfate가 생성되면 탈황제의 molar volume이 크게 증가(molar volume: $ZnO=14.37\text{cm}^3/\text{mol}$, $ZnS=23.85\text{cm}^3/\text{mol}$, $ZnSO_4=41.57\text{cm}^3/\text{mol}$)되면서 pore 내 internal stress가 가중되고 탈황제의 강도(crush strength)가 저하되어 spalling이나 cracking 현상이 일어나면서 탈황제의 성능저하(degradation, deterioration)가 수반되는 것으로 알려져 있다[17, 18].

3.6. EDX 분석

BET 실험 결과만으로는 Fig. 3~Fig. 5에서 나타나는 cycle 증가에 따른 탈황능력의 감소를 설명할 수 없었으므로 EDX 분석에 의하여 반응 중에 일어날 수 있는 금속아연의 휘발을 관찰하여 보았다. 각

Table 1. BET Surface Area of Zinc Titanate Sorbent

Zn/Ti atomic ratio	Surface Area(m ² /g)	
	Fresh	After 10-cycle
1.0	2.55	2.54
1.5	2.48	2.56
2.0	2.73	2.75

Table 2. EDX Analysis of Zinc Titanate Sorbent

nominal Zn/Ti atomic ratio	Zn/Ti atomic ratio measured by EDX	
	Fresh	After 10-cycle
1.0	1.138	1.009
1.5	1.546	1.411
2.0	1.994	1.845

각의 탈황제 표면에 대한 EDX 분석결과를 Table 2에 나타내었는데 fresh 상태에 비해서 황화-재생 cycle 실험 후 Zn/Ti 원자비가 감소하였음을 알 수 있다. 실제로 반응도중 금속아연의 휘발로 인하여 반응기 출구부분이 흰색으로 바뀌는 현상이 관찰되었다. 따라서 황화-재생 cycle 실험에서 cycle이 증가함에 따라서 탈황능력이 저하되는 것은 주로 반응도중 발생하는 금속아연의 휘발 때문인 것으로 생각된다.

이상의 결과들은 cycle이 증가할수록 탈황능력이 점차 저하하는 현상과 Ti보다 Zn을 다소 과량으로 배합하여 제조한 zinc titanate 탈황제가 안정한 반응성을 가진다는 점에서 타 연구자들의 실험결과(5, 10, 11, 14)와 일치하였다. 그러나 본 연구결과는 Zn/Ti의 배합원자비의 변화(1.0, 1.5, 2.0)에 따른 zinc titanate 탈황제의 반응성과 물성의 변화거동을 여러 가지 측면에서 관찰하였다는 데에 큰 의미가 있다고 하겠다.

4. 결 론

이상으로부터 Zn/Ti 원자비를 달리하여 제조된 3 종류의 zinc titanate 탈황제에 대하여 수행한 탈황실험과 황화-재생 cycle 실험, 그리고 반응 전후의 물성 비교를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 탈황제의 최적 황화반응온도는 650°C로 나타났으며, 650°C에서 10-cycle 황화-재생반응을 수행한 결과 sulfate 생성으로 인한 표면적변화 또는 탈황제

입자의 부서짐이 발생하지 않았다.

2) Zn/Ti 원자비가 1.0, 1.5 그리고 2.0인 zinc titanate 탈황제 가운데 Zn/Ti 원자비가 1.5인 탈황제 (Zn₂Ti₃O₈)가 가장 탈황능력이 일정하고 물성이 안정한 것으로 나타났다.

3) 황화-재생 cycle 반응에서 cycle 증가에 따른 탈황능력의 저하는 반응중에 일어나는 금속아연의 휘발이 주요 원인인 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 '95년도 한국과학재단 연구비지원(국산기시기험연구과제)에 의한 결과이며 표준형 연돌가스 자동 측정기를 기증해 준 (주)정엔지니어링에 감사드립니다.

참고문헌

1. 이인철, 진경태, 손재익, "미국의 청정 석탄활용 기술현황", 제3회 신·재생에너지기술개발 및 동향에 관한 세미나, 한국에너지기술연구소, 12-1 (1990).
2. 박영성, 이태진 등, "석탄가스화 복합발전용 고온 건식탈황기술 개발(1)", 한국전력공사기술연구원 보고서, 1(1994).
3. M. T. Hepworth and R. Ben-Silmane, "Hot Coal Gas Desulfurization with Manganese-Based Sorbents", Proceeding of the Coal-Fired Power Systems 94-Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, DOE/METC 94/1008, 1, 337(1994).
4. T. Grindley and C. E. Everitt, "Absorption of Hydrogen Sulfide by Zinc Ferrite in the Temperature Range 315 to 538°C", Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 94-Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, DOE/METC 94/1008, 1, 431(1994).
5. J. S. Mei, L. D. Gasper-Galvin, C. E. Everitt, and S. Katta, "Fixed-Bed Testing of a Molybdenum-Promoted Zinc Titanate Sorbent for Hot Gas Desulfurization", Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 93-Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, DOE/

- METC 93/6131, 315(1993).
6. L. N. Sa, G. D. Focht, P. V. Ranade, and D. P. Harrison, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 215(1989).
 7. G. B. Haldipur, et al., "KRW Process Development Coal Gasification Hot-Gas Cleanup", Proceedings of the Seventh Annual Gasification and Gas Stream Cleanup Systems Contractors' Review Meeting, DOE/METC 87/66079, **2**, 668 (1992).
 8. J. C. Wu, A. M. Robin, and J. S. Kassman, "Integration and Testing of Hot Gas Desulfurization and Entrained Flow Gasification for Power Generation Systems", Proceedings of the Ninth Annual Gasification and Gas Stream Cleanup Systems Contractors' Review Meeting, DOE/METC 89/6106, **1**(1989).
 9. A. M. Robin, D. Y. Jung, J. S. Kassman, T. F. Leininger, J. K. Wolfenbarger, and P. P. Yang, "Integration and Testing of Hot Gas Desulfurization and Entrained Flow Gasification for Power Generation Systems", Proceedings of the Twelfth Annual Gasification and Gas Stream Cleanup systems Contractors' Review Meeting, DOE/METC 92/6128, **1**, 95(1992).
 10. R. P. Gupta and S. K. Gangwal, "Fluidizable Zinc Titanate Materials with High Chemical Reactivity and Attrition Resistance", U.S. Patent 5,254,516(1993).
 11. W. M. Campbell, J. J. O'Donnell, S. Katta, T. Grindley, G. Delzer, and G. Khare, "Desulfurization of Hot Fuel Gas with Z-SorbIII Sorbent", Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 93-Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, DOE/METC 93/6131, 179(1993).
 12. R. P. Gupta and S. K. Gangwal, "High-Temperature, High-Pressure Testing of Zinc Titanate in a Bench-Scale Fluidized-Bed Reactor for 100 Cycles", Topical Report to DOE/METC, Contract No. DE-AC21-88MC25006, June(1993).
 13. S. K. Gangwal and R. P. Gupta, "Enhanced Durability of High-Temperature Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications", Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 93-Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, DOE/METC 93/6131, 146(1993).
 14. R. E. Ayala, E. Gal, and R. P. Gupta, "Testing of Zinc Titanate Desulfurization Sorbents for Moving-Bed Applications", Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 93-Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, DOE/METC 93/6131, 136(1993).
 15. R. P. Gupta and S. K. Gangwal, "Enhanced Durability of High-Temperature Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications", Topical Report to METC, Contract No. DE-AC21-88MC25006, November(1992).
 16. R. E. Ayala, "Enhanced Durability of High-Temperature Desulfurization Sorbents for Moving-Bed Applications Option 2 Program : Development and Testing of Zinc Titanate Sorbents", Topical Report to METC, Contract No. DE-AC21-88MC25003, April(1992).
 17. 지평삼 외 14인, "석탄가스화 복합발전 기술개발 (I)", 한국전력공사기술연구원보고서, KRC-92G-J11, 170(1994).
 18. S. K. Gangwal, private communications.